

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-257419

(43)Date of publication of application : 08.10.1996

(51)Int.Cl.

B01J 39/16
B01D 15/04
B01D 15/08
B01J 39/06
G01N 30/48

(21)Application number : 07-063843

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 23.03.1995

(72)Inventor : MURANAKA KAZUAKI

(54) WEAKLY ACIDIC CATION EXCHANGE BODY GEL AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a weakly acidic cation exchange body gel which is capable of simultaneously measuring and separating a univalent cation and a bivalent cation in a short time and in a high separation and excellent in durability by using an eluent in which a special reagent such as complexing agent is not added and to provide a production method thereof simple and good in reproducibility.

CONSTITUTION: The gel is prepared by applying a cured body made of a polyfunctional carboxylic acid and a polyfunctional epoxy compd. onto the surface of a porous carrier, and its producing method is provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.02.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Weak acidic cation exchanger gel which comes to cover the hardened material of a polyfunctional carboxylic-acid compound and a polyfunctional epoxy compound on the front face of porous support.

[Claim 2] The manufacture approach of the weak acidic cation exchanger gel according to claim 1 characterized by distilling off this solvent, covering a polyfunctional carboxylic-acid compound and a polyfunctional epoxy compound to porous support, and subsequently heating this porous support after distributing a solvent and dissolving a polyfunctional carboxylic-acid compound, a polyfunctional epoxy compound, and porous support.

[Claim 3] The approach using weak acidic cation exchanger gel according to claim 1 as gel for liquid chromatography.

[Claim 4] The column for liquid chromatography which comes to fill up a chromato-tube weak acidic cation exchanger gel according to claim 1.

[Claim 5] How to carry out sequential separation of the cation with a chromatography using the eluate which becomes a chromato-tube from an acidic solvent using the column for liquid chromatography which comes to fill up weak acidic cation exchanger gel according to claim 1.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the weak acidic cation exchanger gel used for the weak acidic cation exchanger gel and liquid chromatography which are a cation from a catalyst, water or an organic solvent of a chemical reaction, etc., and which are used for removal of Na⁺, K⁺, Mg²⁺, calcium²⁺, Fe²⁺, Cu²⁺, Hg²⁺, NH₄⁺, etc., for example, especially the weak acidic cation exchanger gel used for ion chromatography.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, cation exchanger gel is used for removal of the cation the catalyst of a chemical reaction, underwater, or in an organic solvent, the filler for liquid chromatography, etc. It is used as a filler for ion exchange chromatography or ion chromatography which dissociates as a filler for liquid chromatography especially using the ionic bond of the ion exchange group and measurement sample.

[0003] Ion chromatography is used for the separation analysis of inorganic ion, and has extended greatly *****, such as industrial use, such as environmental analysis, food analysis, clinical analysis, boiler water, and semi-conductor industrial water, and drugs analysis, from the simplicity in recent years. The ion chromatography which made the cation the measuring object in it is used for analysis of a univalent and divalent alkali metal, alkaline earth metal, transition metals, and an amine.

[0004] Using the bulking agent of strong acid nature as a bulking agent for ion chromatography, a sulfonic group is introduced into polymer gel, or, generally what carried out the chemical bond of the propyl sulfonic group to silica gel is known. However, since, as for coincidence analysis of a univalent cation and a divalent cation, those eluate conditions completely differed in these types of bulking agent, it was impossible.

[0005] Moreover, if the bulking agent which has a weak acidic carboxylic acid as an ion exchange group is used, it is known for the same elution conditions that coincidence analysis of a univalent cation and a divalent cation is possible. However, there was big distance in the elution time amount of a univalent cation and a divalent cation, and, comparatively [with the low separability of a univalent cation], the problem that the measuring time was as long as about 30 minutes was. In order that the introductory approach of a carboxylic-acid radical may introduce into the functional group on the front face of gel at a rate of 1 to 1, the amount of installation is restricted, and this is conjectured to be because for sufficient ion exchange capacity not to be obtained.

[0006] The cation exchanger which covered the polybutadiene maleic acid to the porous gel which is the acescence as a bulking agent which solves the above-mentioned problem is proposed (Chromatographia, Vol.23, No.7, p.465-472). Moreover, the method of dividing a univalent cation and a divalent cation into coincidence is proposed by introducing the complexing agent which examination of elution conditions using this bulking agent is also performed, and performs an organic acid, a divalent cation, and complexing as an eluate (Am.Lab.(Fairfield Conn.) Vol.21, No.5, p.92-101).

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, since the porous gel which covered this polybutadiene maleic resin had the bad adhesion of base gel and polybutadiene maleic resin and its endurance was bad, the handling of gel had the problem that it was difficult and lacking in synthetic repeatability.

[0008] Moreover, when the chromato-tube was filled up with this gel and ion chromatography was performed, the elution time amount and the peak number of stages of each ion changed for the above-mentioned reason, it had the problem that the measuring pressure force went up, and in order to use together and use an organic acid and a complexing agent as an eluate further, it had the problem that high sensitivity-ization by the suppressor method could not be performed.

[0009] for this reason, the method of introducing a vinyl group into the front face of base gel as a functional group, making it react with a polybutadiene maleic acid as an approach of improving the endurance of porous gel, and raising adhesion is proposed -- **** (JP,5-96184,A) -- When the endurance of porous gel was not enough in this approach, a chromato-tube was filled up with this gel, ion chromatography was performed and repeat measurement was performed, the elution time amount and the peak number of stages of each ion changed, and it had the problem that the measuring pressure force went up.

[0010] This invention is made in view of the above-mentioned technical problem, and the purpose is offering the weak acidic cation exchanger gel excellent in endurance which can carry out measurement separation of a cation and a divalent cation univalent by the short time and high separation at coincidence using the eluate which does not add special reagents, such as a complexing agent, and its manufacture approach with simple and sufficient repeatability.

[0011]

[Means for Solving the Problem] The artificer examined wholeheartedly weak acidic cation exchanger gel and its manufacture approach. Consequently, the weak acidic cation exchanger gel which comes to cover the hardened material of a polyfunctional carboxylic-acid compound and a polyfunctional epoxy compound on the front face of porous support came to complete a header and invention for solving the above-mentioned technical problem.

[0012] That is, this invention is weak acidic cation exchanger gel which comes to cover the hardened material of a polyfunctional carboxylic-acid compound and a polyfunctional epoxy compound on the front face of porous support.

[0013] This invention is explained below at a detail.

[0014] The weak acidic cation exchanger gel of this invention is weak acidic cation exchanger gel which comes to cover the hardened material of a polyfunctional carboxylic-acid compound and a polyfunctional epoxy compound on the front face of porous support.

[0015] Although especially the manufacture approach of the weak acidic cation exchanger gel of this invention is not limited, it is compoundable with simple and sufficient repeatability by the following approach, for example. A polyfunctional carboxylic-acid compound and a polyfunctional epoxy compound are first melted to a common good solvent, and porous support is added and it is made to distribute. Then, a solvent is distilled off by approaches, such as atmospheric distillation and vacuum distillation, and a polyfunctional carboxylic-acid compound and a polyfunctional epoxy compound are covered to porous support. Next, this porous support is heated and the weak acidic cation exchanger gel of this invention is obtained by making a porous carrier surface harden a polyfunctional carboxylic-acid compound and a polyfunctional epoxy compound.

[0016] When the common good solvent of a polyfunctional carboxylic-acid compound and a polyfunctional epoxy compound does not exist, it dissolves in the solvent which can dissolve a polyfunctional epoxy compound first, and the back solvent which distributed porous support is distilled off. Subsequently, a polyfunctional carboxylic-acid compound is dissolved in a solvent, the solvent after distribution is distilled off for the porous support which covered this polyfunctional epoxy compound to this solvent, and it is obtained by heating the porous support which covered the polyfunctional carboxylic-acid compound and the polyfunctional epoxy compound.

[0017] The porous support used for this invention is not limited especially if the pressure and chemical environment which start at the time of chromatography measurement are borne as the configuration chemical species. For example, porous silica gel, porous styrene-divinylbenzene copolymer gel, or polyacrylate gel can be mentioned. Moreover, the shape of a grain of porous support has a desirable globular form, and although particle size can use the thing of arbitration, as a bulking agent for ion chromatography, a 2 to about 50 micrometers thing is desirable [particle size].

[0018] It will not limit, especially if it is the compound which has two or more carboxyl groups in 1 molecule as a polyfunctional carboxylic-acid compound used for this invention. For example, oxalic acid, a glyceric acid, diglycolic acid, a maleic acid, a tartaric acid, A glutaric acid, 1, 3-acetone-dicarboxylic acid, 2-ketoglutaric acid, Aconitic acid, 1, and 1-cyclobutane dicarboxylic acid, 1 and 2, 3-propane tricarboxylic acid, An adipic acid, a mucic acid, a pimelic acid, phthalic acids, phthalic anhydride, benzene tricarboxylic acid, Pyromellitic acid, pyromellitic dianhydride, butane - 1, 2, 3, 4-tetracarboxylic acid, 1, 6-hexane dicarboxylic acid, benzophenone dicarboxylic acid, benzophenone tetracarboxylic acid, Single molecular compounds, such as benzophenone tetracarboxylic acid anhydride, 1, and 2-cyclohexane dicarboxylic acid, The condensate which has carboxylic-acid radicals, such as a polymerization object containing unsaturated carboxylic acid, such as an acrylic acid, a methacrylic acid, a vinyl benzoic acid, a maleic acid, and a maleic anhydride, and CM cellulose, polyamic acid, can be mentioned. From the field that covering weight can make [the direction of the compound which has many carboxylic-acid radicals in 1 molecule especially] it desirable from the field of endurance few as for a compound with the low molecular weight per carboxylic-acid radical, it is desirable and, specifically, they are 1, 2, 3-propane tricarboxylic acid, benzene tricarboxylic acid, pyromellitic acid, pyromellitic dianhydride, and butane. - 1, 2, 3, and 4-tetracarboxylic acid etc. is illustrated as a suitable thing.

[0019] It will not limit, especially if it is the compound which has two or more epoxy groups in 1 molecule as a polyfunctional epoxy compound used for this invention. For example, sorbitol polyglycidyl ether, polyglycerol polyglycidyl ether, Pen TAERISURUTO-RUPORI glycidyl ether, diglycerol polyglycidyl ether, Glycerol polyglycidyl ether, trimethylolpropane polyglycidyl ether, Neopentyl glycol jig RUSHIJIRUE-Tell, 1, 6 hexanediol diglycidyl ether, **like aliphatic series epoxy compounds, such as polyethylene glycol diglycidyl ether and horse mackerel POIRU acid diglycidyl ester Epoxy phenol novolak resin, such as novolak poly glycidyl ether Epoxy cresol novolak resin and cyclohexene-oxide compounds Cyclopentene oxide compounds, triglycidyl tris (2-hydroxyethyl) iso SHIARURE-TO, Resorcinol diglycidyl ether, phthalic-acid diglycidyl ester, bisphenol A diglycidyl ether, bisphenol S jig RUSHIJIRUE-Tell, etc. can be mentioned. **like aliphatic series epoxy compounds are mentioned as a suitable thing preferably [the compound which has many epoxy groups in 1 molecule especially] from the field of endurance.

[0020] The charge of a polyfunctional carboxylic-acid compound, a polyfunctional epoxy compound, and porous support is usually below the 200 weight sections in the total amount of a polyfunctional carboxylic-acid compound and a polyfunctional epoxy compound to the porous support 100 weight section. Moreover, when obtaining required exchange capacity, from the semantics which makes the required amount of resin covering small, the ratio of a polyfunctional carboxylic-acid compound and a polyfunctional epoxy compound has two or more desirable carboxyl groups per epoxy functional group, and its ten or less carboxyl groups per epoxy functional group from the field of the endurance of a covering hardened material are desirable.

[0021] Although it does not limit especially as a solvent used for this invention, the solvent which can distill off easily and cannot react easily with an epoxy compound and a carboxylic-acid compound is desirable. For example, a methanol, ethanol, isopropanol, an acetone, a methyl ethyl ketone, dioxane, a tetrahydrofuran, ethyl acetate, ethyl ether, etc. can be mentioned as a suitable thing.

[0022] It is not necessary to use a catalyst and a firm coat is generated on porous support especially at a hardening reaction by heating to the temperature to which a carboxylic acid and epoxy can react. Although heating temperature, heating time, etc. have a difference according to the class of the polyfunctional carboxylic-acid compound to be used or polyfunctional epoxy compound, it is compoundable with sufficient repeatability by usually heating 170 degrees C in 150 to 170 degrees C preferably from 100 degrees C. The target weak acidic cation exchanger gel can be obtained by the above-mentioned solvent often washing the weak acidic cation exchanger gel which heat hardening finished, and washing an unreacted compound.

[0023] The weak acidic cation exchanger gel of this invention can be used as gel for liquid chromatography.

[0024] It can be used by it being filled up with this weak acidic cation exchanger gel for using for liquid chromatography at a chromato-tube, and considering as a gel column. Although it does not limit especially as a chromato-tube, it is not necessary to use the column made of resin, and a common stainless steel column can be used.

[0025] In the cation analysis by ion chromatography, a special device does not need to be used for the measuring equipment to be used, and common equipment can be used for it.

[0026] The eluate used will not be limited especially if it is the eluate generally used for cation analysis. For example, water solutions, such as a tartaric acid, oxalic acid, a citric acid, a lactic acid, a hydroxyl isobutyl acid, a nitric acid, a hydrochloric acid, a sulfuric acid, methanesulfonic acid, benzenesulfonic acid, and toluenesulfonic acid, or the water solution of those salts is mentioned. Moreover, it is also possible to use the mixed solvent of those water solutions and organic solvents as an eluate depending on the sample of the measuring object. In coincidence analysis of a univalent cation and a divalent cation, a good result can be especially obtained in respect of separability and analysis time amount using a nitric-acid water solution. Moreover, as a cation of the measuring object, it is disengageable in various cations, such as alkali-metal ion, alkaline-earth-metal ion, transition-metals ion, and organic amines.

[0027]

[Example] Below, an example typical about this invention is explained concretely. In addition, these are the mere instantiation for

explanation and it cannot be overemphasized that this invention is not what is restricted to these in any way.

[0028] The synthetic examples 11 and 2, 3.50g of 3-propane tricarboxylic acid, and pentaerythritol-polyglycidyl-ether (DENAKO-RU EX-411 (trade name) and Nagase & Co., Ltd.) 2.07g were put into 100ml eggplant mold flask, and methanol 40g was added and it dissolved. 5g was added and porous silica gel with 103A [of average pore size] and surface area 400m²/g, a particle size [of 5 micrometers], and a specific gravity of 0.41g/ml was distributed well at *****. The flask was set to the evaporator and the methanol was distilled off at 50 degree C of bus **. The flask was attached to the oil bath set as 160 degrees C, and was heated for 1 hour. Gel was taken out from the flask in 200ml flask, and the gel slurry was filtered, after adding 150ml of methanols and distributing well with scrambling at *****. Distribution and washing by filtration were repeated 3 times using the methanol, the solvent was changed to 0.1-N hydrochloric-acid water solution, distribution with ultrapure water was obtained for distributed filtration, and repeat weak acidic cation exchanger gel was obtained once for filtration 3 times. When carbon content was measured for the obtained weak acidic cation exchanger gel by elemental analysis, it was 34.1 % of the weight. Moreover, when exchange capacity was measured in the 0.5-N NaOH water solution, it was 0.93 meq/ml. Moreover, since specific gravity was increasing [ml] in 0.76g /, it turned out that resin is covered by silica gel support at altitude.

[0029] Weak acidic cation-exchange gel was compounded like the example 1 except having changed into synthetic example 21 and 2, 4.20g [of 3-propane tricarboxylic acid], and pentaerythritol-polyglycidyl-ether 2.48g. Carbon content and exchange capacity were measured like the example 1. Carbon content was 36.7 % of the weight, and exchange capacity was 1.04 meq(s)/ml. Moreover, specific gravity was 0.82g/ml.

[0030] Weak acidic cation-exchange gel was compounded like the example 1 except having changed synthetic example 3 porosity support into with 170A [of average pore size], and surface area 415m²/g, particle-size [of 5 micrometers], and a specific gravity of 0.23g/ml porosity silica gel 5g. Carbon content and exchange capacity were measured like the example 1. Carbon content was 33.0 % of the weight, and exchange capacity was 1.27 meq(s)/ml. Moreover, specific gravity was 0.41g/ml.

[0031] Weak acidic cation-exchange gel was compounded like the example 2 except having changed synthetic example 4 porosity support into styrene-divinylbenzene copolymerization gel with a void content [0.62] and a bulk specific gravity of 0.28g/ml. When exchange capacity was measured like the example 1, exchange capacity was 1.13 meq(s)/ml. Moreover, specific gravity was 0.51g/ml.

[0032] Weak acidic cation-exchange gel was compounded like the example 1 except having changed synthetic example 5 porosity support into polymethacrylate system gel with a void content [0.68] and a bulk specific gravity of 0.25g/ml, and having changed into 4.2g of 1, 2, and 3-propane tricarboxylic acid, and pentaerythritol-polyglycidyl-ether 2.0g. When exchange capacity was measured like the example 1, exchange capacity was 1.97 meq(s)/ml. Moreover, specific gravity was 0.48g/ml.

[0033] Novolak poly glycidyl ether 2.55g (ECON-102S (trademark) Nippon Kayaku make) is put into 100ml eggplant mold flask for a synthetic example 6 polyfunctional epoxy compound, and acetone 40ml is added and it dissolves. 5g was added and 103A [of average pore size] and surface area 400m²/g and porous silica gel with a particle size of 5 micrometers were distributed well at *****. The flask was set to the evaporator, it was set as 50 degree C of bus **, and the acetone was distilled off. Next, 3.50g of 1, 2, and 3-propane tricarboxylic acid was put into this flask, 40g was added, the methanol was dissolved, and gel was distributed well. The flask was set to the evaporator and the methanol was distilled off at 50 degree C of bus **. The flask was attached to the oil bath set as 160 degrees C, and was heated for 1 hour. Gel was taken out from the flask in 200ml flask, and the gel slurry was filtered, after adding 150ml of methanols and distributing well with scrambling at *****. Distribution and washing by filtration were repeated 3 times using the methanol, the solvent was changed into the acetone, distribution and washing by filtration were repeated 3 times, the solvent was changed to 0.1-N hydrochloric-acid water solution, distribution with ultrapure water was obtained for distributed filtration, and repeat weak acidic cation exchanger gel was obtained once for filtration 3 times. Carbon content and exchange capacity were measured for the obtained weak acidic cation exchanger gel like the example 1. Carbon content was 36.4 % of the weight, and exchange capacity was 0.87 meq(s)/ml. Moreover, specific gravity was 0.79g/ml.

[0034] Synthetic example 7 pentaerythritol-polyglycidyl-ether 2.43g is put into 100ml eggplant mold flask, and benzene 40ml is added and it dissolves. It was easy to add 3.82g of pyromellitic dianhydride, and it was stirred. 5g of silica gels of an example 1 was added as porous support, and it distributed well at *****. The flask was set to the evaporator and benzene was distilled off at 50 degree C of bus **. The flask was attached to the oil bath set as 160 degrees C, and was heated for 1 hour. Gel was taken out from the flask in 200ml flask, and the gel slurry was filtered, after adding 150ml of benzene and distributing well with scrambling at *****. Distribution and washing by filtration were repeated 3 times using the methanol, the solvent was changed to 0.1-N hydrochloric-acid water solution, distribution with ultrapure water was obtained for distributed filtration, and repeat weak acidic cation exchanger gel was obtained once for filtration 3 times. Carbon content and exchange capacity were measured like the example 1. Carbon content was 42.7 % of the weight, and exchange capacity was 0.95 meq(s)/ml. Moreover, specific gravity was 0.87g/ml.

[0035] Based on the approach of a publication, the following composition was performed to synthetic example 8 JP,5-96184,A.

[0036] 10g was put [103A / of average pore size /, and surface area 400m²/g, and porous silica gel with a particle size of 5 micrometers] into 200ml three necked flask for 5g, toluene 100ml was added, and it distributed well by *****. this gel solution -- TORIKURORO vinylsilane 4ml -- in addition, the solution which diluted pyridine 2ml with toluene 20ml was dropped. It filtered, after stirring then overnight, and it washed in order of toluene 100ml, methanol 100ml, and 100ml of ultrapure water, and reduced pressure drying was carried out. When the carbon content of the obtained silica gel was measured by elemental analysis, it was 5.26 % of the weight.

[0037] The polybutadiene-maleic acid (the product made from Poly.Sci., molecular weight 15000) was dissolved in 3g, dicumyl peroxide was dissolved in 0.12g and a methanol, and the 5g of the above-mentioned silanizing silica gels was distributed. Then, the methanol was distilled off in the evaporator. It put into the oven which carried out the nitrogen purge of the obtained covering gel, and heated at 180 degrees C for 4 hours. The gel which carried out heat hardening was distributed in the methanol, and washing filtration was performed. Carbon content and exchange capacity were measured like the example 1. Carbon content was 39.0 % of the weight, and exchange capacity was 1.01 meq(s)/ml.

[0038] Ultrapure water was added, weak acidic cation exchanger gel compounded in the example 1 of example 1 composition was made into the gel slurry of concentration 6% of the weight, and the 4.6mm phix10cm SUTENRE column was used and filled up with ultrapure water. The standard cation sample was measured for the obtained gel column using the following equipment and elution conditions.

[0039]

Equipment Pump: CCPM-II (TOSOH CORP.)

eluate: -- 1.5mM nitric-acid rate-of-flow: -- 0.8 ml/min KARAMUO-BUN: -- CO-8020 (TOSOH CORP.)

Laying temperature 40 degree-C automatic sampler: AS-8020 (TOSOH CORP.)

SAMPURURU-PU: -- 25microl detector: -- CM-8010 (TOSOH CORP.)

Sensibility setup FS=20microS system controller: SC-8020 (TOSOH CORP.)

Standard cation sample: The analysis result of Li+2ppm, 4+10 ppm of Na+10ppmNH(s), 2+10 ppm of K+20ppmMg(s), and a calcium2+20 ppm standard cation is shown in drawing 1 , and the elution time amount and the number of stages of each cation are shown in Table 1.

[0040]

[Table 1]

	溶離液	溶出時間 (min)						段数					
		Li	Na	NH ₄	K	Mg	Ca	Li	Na	NH ₄	K	Mg	Ca
実施例 1	1.5mM HNO ₃	2.33	2.73	3.06	3.56	8.09	9.68	1959	2219	2516	3326	1851	1411
実施例 2	1.7mM HNO ₃	2.16	2.62	2.97	3.67	6.18	7.85	1895	2274	2594	3442	1463	955
実施例 3	2.5mM HNO ₃	2.15	2.70	3.12	3.99	6.51	8.47	2060	2628	3197	4089	1666	1303
実施例 4	2.0mM HNO ₃	2.09	2.60	3.04	3.78	6.85	8.82	1421	1915	2427	3614	1377	1198
実施例 5	2.0mM HNO ₃ / MeOH (80/20)	2.14	2.61	2.87	3.56	5.39	6.88	1758			3490	2129	1802
実施例 6	1.5mM HNO ₃	2.16	2.62	2.79	3.30	9.67	11.37	1123	1434	1935	2371	1212	832
実施例 7	1.3mM HNO ₃	2.20	2.54	2.83	3.33	9.10	10.69	1338	1394	1880	2294	1447	1037
実施例 8	1.7mM HNO ₃	2.21	2.45	2.75	3.40	8.62	10.14	1515	1728	2253	3003	1377	937
比較例 1	2.0mM HNO ₃	2.10	2.54	2.89	3.53	6.46	8.09	1604	1914	2339	2759	1267	950

[0041] It turns out that the peak of each cation has fully dissociated from drawing 1 , and analysis also ends the measuring time for less than 10 minutes and a short time.

[0042] Next, durability test which measures a correlation sample repeatedly every 20 minutes was performed. As a result, change of the elution time amount of each cation is shown in drawing 2 , and change of the number of stages of each peak is shown in drawing 3 . Drawing 2 and drawing 3 showed having endurance even with after [practically sufficient / the gel column of an example 1 / since an elution location and a peak number of stages are not changing most] 500 repeat measurement.

[0043] The column was filled up with the weak acidic cation exchanger gel compounded in the example 2 of example 2 composition like the example 1, and the standard cation sample was measured by the same approach as an example 1 except having changed the eluate into HNO₃ water solution of 1.7mM(s). It is shown doubling the elution time amount and the number of stages of each cation with Table 1. As for this gel column, still higher separability was obtained as compared with the gel column of an example 1.

[0044] The column was filled up with the weak acidic cation exchanger gel compounded in the example 3 of example 3 composition like the example 1, and the standard cation sample was measured by the same approach as an example 1 except having changed the eluate into HNO₃ water solution of 2.5mM(s). It is shown doubling the elution time amount and the number of stages of each cation with Table 1. As for this gel column, higher separability was obtained as compared with the gel column of an example 1. It turned out that analysis of high separation can be performed by changing the pore size of porous support from this result.

[0045] The column was filled up with the weak acidic cation exchanger gel compounded in the example 4 of example 4 composition like the example 1, and the standard cation sample was measured by the same approach as an example 1 except having changed the eluate into HNO₃ water solution of 2.0mM(s). The analysis result of a standard cation is doubled with drawing 4 , the elution time amount and the number of stages of each cation are doubled with Table 1, and it is shown. Even if it changed base gel from these results, it turned out that separation equivalent to an example 1 is acquired.

[0046] Next, durability test which measures a correlation sample repeatedly every 20 minutes was performed. As a result, change of the elution time amount of each cation is shown in drawing 5 , and change of the number of stages of each peak is shown in drawing 6 . As for drawing 5 and drawing 6 , since an elution location and a peak number of stages were not changing most, after 1000 repeat measurement showed that gel with sufficient endurance was obtained, even if it used the support which does not contain in a carrier surface at all the functional group covering resin and a reaction are assumed to be.

[0047] The standard cation sample was measured by the same approach as an example 1 using the column filled with example 5 example 4 except having changed the eluate into the HNO₃/methanol (80/20) of 2.0mM(s). The analysis result of a standard cation is doubled with drawing 7 , the elution time amount and the number of stages of each cation are doubled with Table 1, and it is shown. Although the separability between Na-ammonium ion was falling since change of the elution location of ammonium ion differed from change of the elution location of other inorganic cations as compared with an example 4, it turned out that the

separability between inorganic ion is not falling. This result showed that sufficient separability could be obtained even if it adds an organic solvent to an eluate.

[0048] The column was filled up with the weak acidic cation exchanger gel compounded in the example 5 of example 6 composition like the example 1, and the standard cation sample was measured by the same approach as an example 1 except having changed the eluate into HNO₃ water solution of 1.5mM(s). It is shown doubling the elution time amount and the number of stages of each cation with Table 1. This result showed that sufficient separability was obtained even if it changes base gel.

[0049] The column was filled up with the weak acidic cation exchanger gel compounded in the example 6 of example 7 composition like the example 1, and the standard cation sample was measured by the same approach as an example 1 except having changed the eluate into HNO₃ water solution of 1.3mM(s). It is shown doubling the elution time amount and the number of stages of each cation with Table 1. This result showed that the compound of the range large as a polyfunctional epoxy compound could be used.

[0050] The column was filled up with the weak acidic cation exchanger gel compounded in the example 7 of example 8 composition like the example 1, and the standard cation sample was measured by the same approach as an example 1 except having changed the eluate into HNO₃ water solution of 1.7mM(s). It is shown doubling the elution time amount and the number of stages of each cation with Table 1. This result showed that the compound of the range large as a polyfunctional carboxylic-acid compound could be used.

[0051] Gel compounded in the example 8 of example of comparison 1 composition was made into 6% of the weight of the ultrapure water slurry, and the 4.6mm phix10cm column was used and filled up with ultrapure water. The gel column was evaluated like the example 1 except having used the 2.0mM nitric acid for the eluate.

[0052] The analysis result of a standard cation is doubled with drawing 8, the elution time amount and the number of stages of each cation are doubled with Table 1, and it is shown. The peak of each cation was fully separated.

[0053] Then, durability test which measures a correlation sample repeatedly every 20 minutes next was performed. As a result, change of the elution time amount of each cation is shown in drawing 9, and change of the number of stages of each cation is shown in drawing 10. After 50 repetitions, since the number of stages was falling rapidly, drawing 10 showed that endurance was remarkably inferior in this gel column compared with the gel column of an example.

[0054] Moreover, when the eluate was changed into HNO₃ / methanol of 2.0mM(s) (80/20) and analysis of a standard cation was tried, elution behavior changed for every measurement and the number of stages of each KACHIOMPI-KU fell rapidly.

[0055]

[Effect of the Invention] Its endurance is very high from the polyfunctional carboxylic-acid compound and the polyfunctional epoxy compound carrying out three-dimensions bridge formation firmly, and the weak acidic cation exchanger gel of this invention has little change of change of the elution time amount of a measurement sample, a peak configuration, etc., when it uses for liquid chromatography. Moreover, there is no limit in the porous support used from it not being necessary to build chemical association between covering resin and porous support. Consequently, ** : When various porous support can be used and it uses for liquid chromatography, porous support with large endurance is chosen to an eluate, ** which becomes possible [choosing the small porous support of a measurement sample and an interaction] : change the pore size of the porous support used as a univalent cation and gel for divalent cation coincidence analysis, or ** which becomes possible [realizing selectivity of arbitration by changing the amount of resin covering] : as an eluate ** which becomes possible [that it is not necessary to use a special complexing agent, can use a nitric acid, and it is adapted for suppressor mold ion chromatography] : from having sufficient separability and endurance, even if it adds an organic solvent in an eluate The thing which the application range of cation analysis ion chromatography spreads further, such as being applicable also to analysis of the cation kind in a nonaqueous solution, is expectable.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-257419

(43) 公開日 平成8年(1996)10月8日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 39/16			B 0 1 J 39/16	
B 0 1 D 15/04			B 0 1 D 15/04	
15/08			15/08	
B 0 1 J 39/06			B 0 1 J 39/06	
G 0 1 N 30/48			G 0 1 N 30/48	P
審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 9 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-63843

(22) 出願日 平成7年(1995)3月23日

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 村中 和昭

山口県新南陽市福川西柵町16-27メゾン西
柵102

(54) 【発明の名称】 弱酸性陽イオン交換体ゲル及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 錯形成剤等の特殊な試薬を添加しない溶離液を用いて、短時間、高分離で1価の陽イオン及び2価の陽イオンを同時に測定分離できる、耐久性に優れた弱酸性陽イオン交換体ゲル及びその簡便で再現性良い製造方法を提供する。

【構成】 多孔性担体の表面に、多官能カルボン酸化合物と多官能エポキシ化合物との硬化物を被覆してなる弱酸性陽イオン交換体ゲル及びその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔性担体の表面に、多官能カルボン酸化合物と多官能エポキシ化合物との硬化物を被覆してなる弱酸性陽イオン交換体ゲル。

【請求項2】 多官能カルボン酸化合物、多官能エポキシ化合物及び多孔性担体を溶媒に分散させ溶解させた後、該溶媒を留去して多官能カルボン酸化合物と多官能エポキシ化合物を多孔性担体に被覆し、次いで該多孔性担体を加熱することを特徴とする請求項1記載の弱酸性陽イオン交換体ゲルの製造方法。

【請求項3】 請求項1に記載の弱酸性陽イオン交換体ゲルを液体クロマトグラフィー用ゲルとして用いる方法。

【請求項4】 クロマト管に請求項1に記載の弱酸性陽イオン交換体ゲルを充填してなる液体クロマトグラフィー用カラム。

【請求項5】 クロマト管に請求項1に記載の弱酸性陽イオン交換体ゲルを充填してなる液体クロマトグラフィー用カラムを用い、酸性溶媒からなる溶離液を用いて、陽イオンをクロマトグラフィーにより順次分離する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、化学反応の触媒や水又は有機溶媒等からの陽イオンである例えば Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 NH_4^+ 等の除去に用いられる弱酸性陽イオン交換体ゲル及び液体クロマトグラフィーに用いられる弱酸性陽イオン交換体ゲル、特にイオンクロマトグラフィーに用いられる弱酸性陽イオン交換体ゲルに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、陽イオン交換体ゲルは化学反応の触媒、水中又は有機溶剤中の陽イオンの除去や液体クロマトグラフィー用充填材等に用いられている。中でも液体クロマトグラフィー用充填材としては、そのイオン交換基と測定サンプルのイオン結合を利用して分離を行う、イオン交換クロマトグラフィーやイオンクロマトグラフィー用の充填材として用いられている。

【0003】イオンクロマトグラフィーは無機イオンの分離分析に用いられ、近年その簡便さから環境分析、食品分析、臨床分析、ポイラー水、半導体工業用水等の工業用や医薬品分析等々適用範囲を大きく拡げている。その中で陽イオンを測定対象にしたイオンクロマトグラフィーは、1価及び2価の、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、アミンの分析に用いられている。

【0004】イオンクロマトグラフィー用充填剤としては、強酸性の充填剤を用いたものであって、ポリマーゲルにスルホン酸基を導入したり、シリカゲルにプロピルスルホン酸基を化学結合したものが一般的には知られている。しかしながら、これらのタイプの充填剤では1価

の陽イオンと2価の陽イオンの同時分析はそれらの溶離液条件が全く異なるため不可能であった。

【0005】またイオン交換基として弱酸性のカルボン酸を持つ充填剤を用いると、同一の溶離条件で1価カチオンと2価カチオンの同時分析が可能であることは知られている。しかしながら、1価カチオンと2価カチオンの溶出時間には大きな隔たりがあり、1価カチオンの分離能が低い割には測定時間が30分程度と長いという問題があった。これはカルボン酸基の導入方法がゲル表面の官能基に1対1の割合で導入するために導入量が限られ、十分なイオン交換容量が得られないためであると推測されている。

【0006】上記の問題を解決する充填剤として、弱酸性である多孔性ゲルにポリブタジエンマレイン酸を被覆した陽イオン交換体が提案されている（*Chromatographia*, Vol. 23, No. 7, p. 465-472）。またこの充填剤を用いた溶離条件の検討も行われ、溶離液として有機酸と2価カチオンと錯形成を行う錯形成剤を導入することにより、1価の陽イオンと2価の陽イオンを同時に分離する方法が提案されている（*Am. Lab.* (Fairfield Conn.) Vol. 21, No. 5, p. 92-101）。

【0007】

【本発明が解決しようとする課題】しかしながら、このポリブタジエンマレイン酸樹脂を被覆した多孔性ゲルは、ベースゲルとポリブタジエンマレイン酸樹脂との密着性が悪く耐久性が悪いため、ゲルの取り扱いが難しく合成再現性に乏しいという問題を有していた。

【0008】またこのゲルをクロマト管に充填し、イオンクロマトグラフィーを行うと上記の理由により各イオンの溶出時間及びピーク段数が変化し、測定圧力が上昇するという問題を有しており、さらに溶離液として有機酸と錯形成剤を併用して使用するため、サプレッサー方式による高感度化が行えないという問題を有していた。

【0009】このため多孔性ゲルの耐久性を向上する方法として、ベースゲルの表面に官能基としてビニル基を導入しポリブタジエンマレイン酸と反応させ密着性を向上させる方法が提案されている（特開平5-96184号公報）が、この方法においても多孔性ゲルの耐久性は充分ではなく、このゲルをクロマト管に充填しイオンクロマトグラフィーを行った場合、繰り返し測定を行うと、各イオンの溶出時間及びピーク段数が変化し、測定圧力が上昇するという問題を有していた。

【0010】本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、錯形成剤等の特殊な試薬を添加しない溶離液を用いて、短時間、高分離で1価の陽イオン及び2価の陽イオンを同時に測定分離できる、耐久性に優れた弱酸性陽イオン交換体ゲル及びその簡便で再現性良い製造方法を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】発明者は、弱酸性陽イオン交換体ゲル及びその製造方法について鋭意検討を行った。その結果、多孔性担体の表面に、多官能カルボン酸化合物と多官能エポキシ化合物との硬化物を被覆してなる弱酸性陽イオン交換体ゲルが、上記の課題を解決することを見出し、発明を完成するに至った。

【0012】即ち本発明は、多孔性担体の表面に、多官能カルボン酸化合物と多官能エポキシ化合物との硬化物を被覆してなる弱酸性陽イオン交換体ゲルである。

【0013】以下に本発明を詳細に説明する。

【0014】本発明の弱酸性陽イオン交換体ゲルは、多孔性担体の表面に、多官能カルボン酸化合物と多官能エポキシ化合物との硬化物を被覆してなる弱酸性陽イオン交換体ゲルである。

【0015】本発明の弱酸性陽イオン交換体ゲルの製造方法は特に限定するものではないが、例えば次の方法によって簡便で再現性良く合成することができる。まず多官能カルボン酸化合物と多官能エポキシ化合物を共通の良溶媒に溶かし、多孔性担体を加え分散させる。その後、溶媒を常圧蒸留や真空蒸留等の方法によって留去し、多官能カルボン酸化合物と多官能エポキシ化合物を多孔性担体に被覆する。次に該多孔性担体を加熱し、多官能カルボン酸化合物と多官能エポキシ化合物を多孔性担体表面に硬化させることにより本発明の弱酸性陽イオン交換体ゲルが得られる。

【0016】多官能カルボン酸化合物と多官能エポキシ化合物の共通の良溶媒が存在しない場合には、まず多官能エポキシ化合物を溶解可能な溶媒に溶解し、多孔性担体を分散させた後溶媒を留去する。次いで多官能カルボン酸化合物を溶媒に溶解し、該多官能エポキシ化合物を被覆した多孔性担体をこの溶媒に分散後溶媒を留去し、多官能カルボン酸化合物と多官能エポキシ化合物を被覆した多孔性担体を加熱することによって得られる。

【0017】本発明に用いられる多孔性担体は、その構成化学種としては、クロマトグラフィー測定時にかかる圧力、化学的環境に耐えるものなら特に限定するものではない。例えば、多孔性シリカゲル、多孔性スチレンジビニルベンゼン共重合体ゲル又はポリアクリレートゲル等を挙げることができる。また多孔性担体の粒状は球形が好ましく、粒径は任意のものをを用いることができるが、イオンクロマトグラフィー用充填剤としては、2 μmから50 μm程度のものが好ましい。

【0018】本発明に用いられる多官能カルボン酸化合物としては、1分子中に複数個のカルボキシル基を有している化合物であれば特に限定するものではない。例えば、シュウ酸、グリセリン酸、ジグリコール酸、マレイン酸、酒石酸、グルタル酸、1、3-アセトンジカルボン酸、2-ケトグルタル酸、アコニット酸、1、1-シクロブタンジカルボン酸、1、2、3-プロパントリカルボン酸、アジピン酸、粘液酸、ヒメリン酸、フタル酸

類、無水フタル酸、ベンゼントリカルボン酸、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸、ブタン-1、2、3、4-テトラカルボン酸、1、6-ヘキサンジカルボン酸、ベンゾフェノンジカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、1、2-シクロヘキサンジカルボン酸等の単分子化合物や、アクリル酸、メタクリル酸、ビニル安息香酸、マレイン酸、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸類を含む重合体や、CMセルロース、ポリアミク酸等のカルボン酸基を有する縮合物を挙げることができる。中でもカルボン酸基を1分子中に多く有する化合物の方が耐久性の面から好ましく、またカルボン酸基1個当たりの分子量が低い化合物が被覆重量を少なくできるという面から好ましく、具体的には、1、2、3-プロパントリカルボン酸、ベンゼントリカルボン酸、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸、ブタン-1、2、3、4-テトラカルボン酸等が好適なものとして例示される。

【0019】本発明に用いられる多官能エポキシ化合物としては、1分子中に複数個のエポキシ基を有する化合物であれば特に限定するものではない。例えば、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスルトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1、6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、アジポイル酸ジグリシジルエステル等の織状脂肪族エポキシ化合物類、ノボラックポリグリシジルエーテル等のエポキシフェノールノボラック樹脂類、エポキシクレゾールノボラック樹脂類、シクロヘキセンオキシド化合物類、シクロペンテンオキシド化合物類、トリグリシジルトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアルレート、レゾルシンジグリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジルエステル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル等を挙げることができる。中でもエポキシ基を1分子中に多く有する化合物が耐久性の面から好ましく、例えば織状脂肪族エポキシ化合物類が好適なものとして挙げられる。

【0020】多官能カルボン酸化合物、多官能エポキシ化合物及び多孔性担体の仕込み量は、通常多孔性担体100重量部に対して多官能カルボン酸化合物と多官能エポキシ化合物の総量で通常200重量部以下である。また多官能カルボン酸化合物と多官能エポキシ化合物の比は、必要な交換容量を得るときに必要な樹脂被覆量を小さくする意味から、エポキシ官能基1個当たりカルボキシル基2個以上が好ましく、また被覆硬化物の耐久性の面から、エポキシ官能基1個当たりカルボキシル基10個以下が好ましい。

【0021】本発明に用いられる溶媒としては特に限定するものではないが、簡単に留去でき、エポキシ化合物、カルボン酸化合物と共に反応しにくい溶媒が好ましい。例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、エチルエーテル等を好適なものとして挙げることができる。

【0022】硬化反応では特に触媒を用いる必要もなく、カルボン酸とエポキシが反応しうる温度に加熱することで、強固な皮膜が多孔性担体上に生成される。加熱温度、加熱時間等は用いる多官能カルボン酸化合物や多官能エポキシ化合物の種類により違いがあるが、通常100℃から170℃、好ましくは150℃から170℃の範囲で加熱することにより再現性良く合成できる。加熱硬化が終わった弱酸性陽イオン交換体ゲルを上記の溶媒でよく洗浄し、未反応化合物を洗浄する事で目的の弱酸性陽イオン交換体ゲルを得ることができる。

【0023】本発明の弱酸性陽イオン交換体ゲルは液体クロマトグラフィー用ゲルとして使用できる。

【0024】液体クロマトグラフィーに用いるにはクロマト管に該弱酸性陽イオン交換体ゲルを充填しゲルカラムとすることで使用できる。クロマト管としては特に限定するものではないが、樹脂製のカラムを使う必要もなく一般的なステンレスカラムを使用できる。

【0025】イオンクロマトグラフィーによる陽イオン分析において、使用する測定機器は、特殊な機器を使用する必要もなく、一般的な装置を使用できる。

【0026】使用される溶離液は、一般に陽イオン分析に用いられている溶離液であれば特に限定するものではない。例えば、酒石酸、シュウ酸、クエン酸、乳酸、ヒドロキシリソブチル酸、硝酸、塩酸、硫酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸等の水溶液又はそれらの塩類の水溶液が挙げられる。また測定対象のサンプルによっては、それらの水溶液と有機溶剤の混合溶媒を溶離液として使用することも可能である。特に1価カチオン及び2価カチオンの同時分析においては、硝酸水溶液を使用して分離能及び分析時間の面で良好な結果を得ることが出来る。また測定対象の陽イオンとしては、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、遷移金属イオン、有機アミン類等多岐にわたる陽イオンを分離可能である。

【0027】

【実施例】以下に、本発明について代表的な例を具体的に説明する。なおこれらは説明のための単なる例示であって、本発明はこれらになんら制限されるものではないことは言うまでもない。

【0028】合成例1

1、2、3-プロパントリカルボン酸3.50gとベンタエリスリトールポリグリシジルエーテル(デナコールEX-411(商品名)、長瀬産業(株))2.07g

を100mlナス型フラスコにいれ、メタノール40gを加え溶解した。平均細孔径103オングストローム、表面積400m²/g、粒径5μm、比重0.41g/mlの多孔性シリカゲルを5gを加え、超音波槽にて良く分散した。エバポレーターにフラスコをセットしバスキング50℃にてメタノールを留去した。フラスコを160℃に設定したオイルバスにつけ1時間加熱した。フラスコからゲルを200mlフラスコに取り出し、メタノールを150ml加えかき混ぜながら超音波槽にて良く分散した後、ゲルスラリーを濾過した。メタノールを用い分散、濾過による洗浄を3回繰り返し、溶媒を0.1N塩酸水溶液に換え分散濾過を1回、超純水での分散、濾過を3回繰り返し弱酸性陽イオン交換体ゲルを得た。得られた弱酸性陽イオン交換体ゲルを元素分析により炭素含有率を測定したところ34.1重量%であった。また交換容量を0.5NのNaOH水溶液にて測定したところ0.93meq/mlであった。また比重は0.76g/mlに増加していたことから、樹脂がシリカゲル担体に高度に被覆されていることがわかった。

【0029】合成例2

1、2、3-プロパントリカルボン酸4.20g及びベンタエリスリトールポリグリシジルエーテル2.48gに変更した以外は実施例1と同様に弱酸性陽イオン交換ゲルを合成した。実施例1と同様に炭素含有率と交換容量を測定した。炭素含有率は36.7重量%であり交換容量は1.04meq/mlであった。また比重は0.82g/mlであった。

【0030】合成例3

多孔性担体を平均細孔径170オングストローム、表面積415m²/g、粒径5μm、比重0.23g/mlの多孔性シリカゲル5gに変更した以外は実施例1と同様に弱酸性陽イオン交換ゲルを合成した。実施例1と同様に炭素含有率と交換容量を測定した。炭素含有率は33.0重量%であり交換容量は1.27meq/mlであった。また比重は0.41g/mlであった。

【0031】合成例4

多孔性担体を空孔率0.62、かさ比重0.28g/mlのスチレン-ジビニルベンゼン共重合ゲルに変更した以外は実施例2と同様に弱酸性陽イオン交換ゲルを合成した。実施例1と同様に交換容量を測定したところ交換容量は1.13meq/mlであった。また比重は0.51g/mlであった。

【0032】合成例5

多孔性担体を空孔率0.68、かさ比重0.25g/mlのポリメタクリレート系ゲルに変更し、1、2、3-プロパントリカルボン酸4.2gとベンタエリスリトールポリグリシジルエーテル2.0gに変更した以外は実施例1と同様に弱酸性陽イオン交換ゲルを合成した。実施例1と同様に交換容量を測定したところ交換容量は1.97meq/mlであった。また比重は0.48g/ml

1であった。

【0033】合成例6

多官能エポキシ化合物をノボラックポリグリシジルエーテル2.55g (ECON-102S (商標) 日本化薬製) を100mlナス型フラスコにいれアセトン40mlを加え溶解する。平均細孔径103オングストローム、表面積400m²/g、粒径5μmの多孔性シリカゲルを5gを加え、超音波槽にて良く分散した。エバポレーターにフラスコをセットしバス温50℃に設定しアセトンを留去した。次に1、2、3-ブロパントリカルボン酸3.50gを該フラスコに入れメタノールを40gを加え溶解し、ゲルを良く分散した。エバポレーターにフラスコをセットしバス温50℃にてメタノールを留去した。フラスコを160℃に設定したオイルバスにつけ1時間加熱した。フラスコからゲルを200mlフラスコに取り出し、メタノールを150ml加えかき混ぜながら超音波槽にて良く分散した後、ゲルスラリーを濾過した。メタノールを用い分散、濾過による洗浄を3回繰り返し、溶媒をアセトンに変え分散、濾過による洗浄を3回繰り返し、溶媒を0.1N塩酸水溶液に換え分散濾過を1回、超純水での分散、濾過を3回繰り返し弱酸性陽イオン交換体ゲルを得た。得られた弱酸性陽イオン交換体ゲルを実施例1と同様に炭素含有率と交換容量を測定した。炭素含有率は36.4重量%であり交換容量は0.87meq/mlであった。また比重は0.79g/mlであった。

【0034】合成例7

ベンタエリスリトールポリグリシジルエーテル2.43gを100mlナス型フラスコにいれベンゼン40mlを加え溶解する。無水ピロメリット酸3.82gを加え良く攪拌した。多孔性担体として実施例1のシリカゲルを5g加え、超音波槽にて良く分散した。エバポレーターにフラスコをセットしバス温50℃にてベンゼンを留去した。フラスコを160℃に設定したオイルバスにつけ1時間加熱した。フラスコからゲルを200mlフラスコに取り出し、ベンゼンを150ml加えかき混ぜながら超音波槽にて良く分散した後、ゲルスラリーを濾過した。メタノールを用い分散、濾過による洗浄を3回繰り返し、溶媒を0.1N塩酸水溶液に換え分散濾過を1回、超純水での分散、濾過を3回繰り返し弱酸性陽イオン交換体ゲルを得た。実施例1と同様に炭素含有率と交換容量を測定した。炭素含有率は42.7重量%であり交換容量は0.95meq/mlであった。また比重は0.87g/mlであった。

【0035】合成例8

特開平5-96184号公報に記載の方法に基づき下記の合成を行った。

【0036】平均細孔径103オングストローム、表面積400m²/g、粒径5μmの多孔性シリカゲルを5gを10gを200ml三口フラスコに入れトルエン100mlを加え超音波槽で良く分散した。このゲル溶液にトリクロロビニルシラン4ml加え、ピリジン2mlをトルエン20mlで希釈した溶液を滴下した。そのまま一晩攪拌した後濾過し、トルエン100ml、メタノール100ml、超純水100mlの順番で洗浄し、減圧乾燥した。得られたシリカゲルの炭素含有量を元素分析により測定したところ5.26重量%であった。

【0037】ポリブタジエン-マレイン酸 (Poly. Sci. 製、分子量15000) を3g、ジクミルパーオキサイドを0.12g、メタノールに溶解し、上記シリル化シリカゲルを5g分散した。その後、メタノールをエバポレーターにて留去した。得られた被覆ゲルを窒素置換したオープンに入れ180℃にて4時間加熱した。加熱硬化したゲルをメタノール中に分散し洗浄濾過を行った。実施例1と同様に炭素含有率と交換容量を測定した。炭素含有率は39.0重量%であり交換容量は1.01meq/mlであった。

【0038】実施例1

合成例1で合成した弱酸性陽イオン交換体ゲルを超純水を加え6重量%濃度のゲルスラリーとし4.6mmφ×10cmのステンレカラムに超純水を用いて充填した。得られたゲルカラムを以下の装置と溶離条件を用い、標準カチオンサンプルの測定を行った。

【0039】

装置 ポンプ: CCPM-11 (東ソー (株))

溶離液: 1.5mM硝酸

30 流速: 0.8ml/min

カラムオープン: CO-8020 (東ソー (株))

設定温度 40℃

オートサンプラー: AS-8020 (東ソー (株))

サンプリング: 25μl

検出器: CM-8010 (東ソー (株))

感度設定 FS=20μS

システムコントローラー: SC-8020 (東ソー (株))

40 標準カチオンサンプル: Li⁺2ppm, Na⁺10ppm

NH₄⁺10ppm, K⁺20ppm

Mg²⁺10ppm, Ca²⁺20ppm

標準カチオンの分析結果を図1に、各カチオンの溶出時間及び段数を表1に示す。

【0040】

【表1】

	溶離液	溶出時間 (min)						段数					
		Li	Na	NH ₄	K	Mg	Ca	Li	Na	NH ₄	K	Mg	Ca
実施例 1	1.5mM HNO ₃	2.33	2.73	3.06	3.56	8.09	9.68	1959	2219	2516	3326	1851	1411
実施例 2	1.7mM HNO ₃	2.16	2.62	2.97	3.67	6.12	7.85	1895	2274	2594	3442	1463	955
実施例 3	2.5mM HNO ₃	2.15	2.70	3.12	3.99	6.51	8.47	2060	2628	3197	4089	1686	1303
実施例 4	2.0mM HNO ₃	2.09	2.60	3.04	3.78	6.86	8.82	1421	1916	2427	3614	1377	1198
実施例 5	2.0mM HNO ₃ / MeOH (80/20)	2.14	2.61	2.87	3.56	5.39	6.88	1758			3490	2129	1802
実施例 6	1.5mM HNO ₃	2.16	2.52	2.79	3.30	9.67	11.37	1123	1434	1935	2371	1212	832
実施例 7	1.3mM HNO ₃	2.20	2.54	2.83	3.33	9.10	10.69	1338	1394	1880	2294	1447	1037
実施例 8	1.7mM HNO ₃	2.21	2.45	2.76	3.40	8.62	10.14	1616	1728	2253	3003	1377	937
比較例 1	2.0mM HNO ₃	2.10	2.54	2.89	3.53	6.46	8.09	1604	1914	2339	2759	1267	950

【0041】図1より各カチオンのピークが十分に分離しており、測定時間も10分以内と短時間に分析が終了することがわかる。

【0042】次に20分ごとに繰り返し標準サンプルを測定する耐久性試験を行った。結果として、各カチオンの溶出時間の変化を図2に、各ピークの段数の変化を図3に示す。図2及び図3より、500回の繰り返し測定の後も溶出位置、ピーク段数ともにほとんど変化していないことから、実施例1のゲルカラムは実用上十分な耐

30

久性を持っていることがわかった。

【0043】実施例2
合成例2で合成した弱酸性陽イオン交換体ゲルを実施例1と同様にカラムに充填し、溶離液を1.7mMのHNO₃水溶液に変更した以外、実施例1と同様な方法で標準カチオンサンプルの測定を行った。表1に各カチオンの溶出時間及び段数を合わせて示す。このゲルカラムは実施例1のゲルカラムと比較しさらに高い分離能が得られた。

【0044】実施例3

合成例3で合成した弱酸性陽イオン交換体ゲルを実施例1と同様にカラムに充填し、溶離液を2.5mMのHNO₃水溶液に変更した以外、実施例1と同様な方法で標準カチオンサンプルの測定を行った。表1に各カチオンの溶出時間及び段数を合わせて示す。このゲルカラムは実施例1のゲルカラムと比較してより高い分離能が得られた。この結果から多孔性担体の細孔径を変化させることでより高分離の分析が行えることがわかった。

【0045】実施例4

合成例4で合成した弱酸性陽イオン交換体ゲルを実施例

40

1と同様にカラムに充填し、溶離液を2.0mMのHNO₃水溶液に変更した以外、実施例1と同様な方法で標準カチオンサンプルの測定を行った。標準カチオンの分析結果を図4に、各カチオンの溶出時間及び段数を表1に合わせて示す。これらの結果よりベースゲルを変更しても実施例1と同等の分離が得られることがわかった。

【0046】次に20分ごとに繰り返し標準サンプルを測定する耐久性試験を行った。結果として、各カチオンの溶出時間の変化を図5に、各ピークの段数の変化を図6に示す。図5及び図6より、1000回の繰り返し測定の後も溶出位置、ピーク段数ともにほとんど変化していないことから、被覆樹脂と反応が想定される官能基を担体表面に全く含まない担体を用いても十分な耐久性を持つゲルが得られることがわかった。

【0047】実施例5

実施例4で充填したカラムを用い、溶離液を2.0mMのHNO₃/メタノール(80/20)に変更した以外、実施例1と同様な方法で標準カチオンサンプルの測定を行った。標準カチオンの分析結果を図7に、各カチオンの溶出時間及び段数を表1に合わせて示す。実施例4と比較すると、アンモニウムイオンの溶出位置の変化が他の無機カチオンの溶出位置の変化と違うため、Na-アンモニウムイオン間の分離能が低下しているが、無機イオン間での分離能は低下していないことがわかった。この結果から、溶離液に有機溶媒を添加しても十分な分離能が得られることがわかった。

【0048】実施例6

合成例5で合成した弱酸性陽イオン交換体ゲルを実施例1と同様にカラムに充填し、溶離液を1.5mMのHN

50

〇、水溶液に変更した以外、実施例1と同様な方法で標準カチオンサンプルの測定を行った。表1に各カチオンの溶出時間及び段数を合わせて示す。この結果から、ベースゲルを変更しても十分な分離能が得られることがわかった。

【0049】実施例7

合成例6で合成した弱酸性陽イオン交換体ゲルを実施例1と同様にカラムに充填し、溶離液を1.3mMのHNO₃水溶液に変更した以外、実施例1と同様な方法で標準カチオンサンプルの測定を行った。表1に各カチオンの溶出時間及び段数を合わせて示す。この結果から、多官能エポキシ化合物として広い範囲の化合物を使用できることがわかった。

【0050】実施例8

合成例7で合成した弱酸性陽イオン交換体ゲルを実施例1と同様にカラムに充填し、溶離液を1.7mMのHNO₃水溶液に変更した以外、実施例1と同様な方法で、標準カチオンサンプルの測定を行った。表1に各カチオンの溶出時間及び段数を合わせて示す。この結果から、多官能カルボン酸化合物として広い範囲の化合物を使用

10

20

【0051】比較例1

合成例8で合成したゲルを6重量%の超純水スラリーとし4.6mmφ×10cmのカラムに超純水を用いて充填した。2.0mM硝酸を溶離液に用いた以外は、実施例1と同様にゲルカラムの評価を行った。

【0052】標準カチオンの分析結果を図8に、各カチオンの溶出時間及び段数を表1に合わせて示す。各カチオンのピークは十分に分離していた。

【0053】続いて次に20分ごとに繰り返し標準サンプルを測定する耐久性試験を行った。結果として、各カチオンの溶出時間の変化を図9に、各カチオンの段数の変化を図10に示す。図10より、50回の繰り返し後、段数が急激に低下していることから、このゲルカラムは実施例のゲルカラムに比べ耐久性が著しく劣っていることがわかった。

【0054】また溶離液を2.0mMのHNO₃/メタノール(80/20)に変更し、標準カチオンの分析を試みたところ、測定ごとに溶出挙動が変化し、各カチオンピークの段数が急激に低下していった。

【0055】

【本発明の効果】本発明の弱酸性陽イオン交換体ゲルは多官能カルボン酸化合物と多官能エポキシ化合物が強固に三次元架橋していることから非常に耐久性が高く、液体クロマトグラフィーに用いた場合、測定サンプルの溶出時間の変化、ピーク形状等の変化が少ない。また被覆樹脂と多孔性担体との間に化学的結合をつくる必要もないことから、用いる多孔性担体に制限が無い。この結果、

①：種々の多孔性担体を用いることができ、液体クロマトグラフィーに用いた場合溶離液に対して耐久性の大きい多孔性担体を選ぶことや、測定サンプルと相互作用の小さい多孔性担体を選ぶことが可能となる

②：1価カチオン及び2価カチオン同時分析用ゲルとしては用いる多孔性担体の細孔径を変化させたり、樹脂被覆量を変えることで任意の選択性を実現することが可能となる

③：溶離液として、特殊な錯形成剤を用いる必要もなく、硝酸を使用することができ、サプレッサー型イオンクロマトグラフィーに適応することが可能となる

④：溶離液中に有機溶媒を添加しても十分な分離能と耐久性を持っていることから、非水溶液中のカチオン種の分析にも応用できる

等、カチオン分析イオンクロマトグラフィーの応用範囲がさらに広がることが期待できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の標準カチオンの分析結果を示す。

【図2】実施例1の耐久性試験における各カチオンの溶出時間の変化を示す。

【図3】実施例1の耐久性試験における各ピークの段数の変化を示す。

【図4】実施例4の標準カチオンの分析結果を示す。

【図5】実施例4の耐久性試験における各カチオンの溶出時間の変化を示す。

【図6】実施例4の耐久性試験における各ピークの段数の変化を示す。

【図7】実施例5の標準カチオンの分析結果を示す。

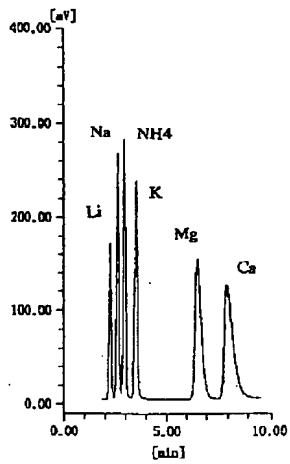
【図8】比較例1の標準カチオンの分析結果を示す。

【図9】比較例1の耐久性試験における各カチオンの溶出時間の変化を示す。

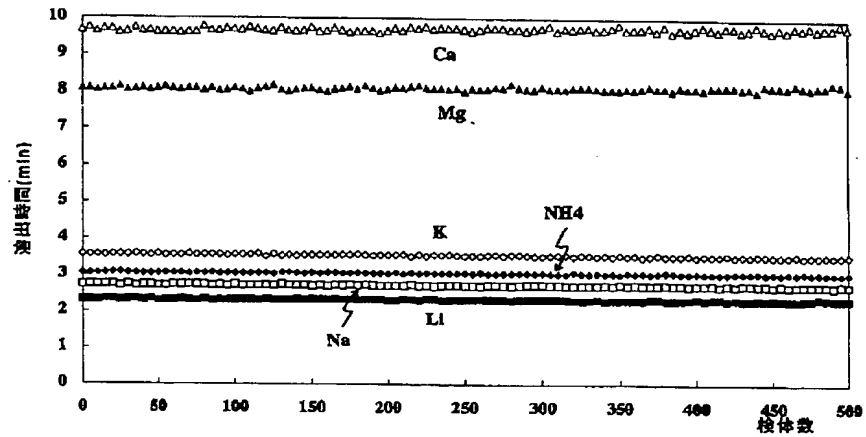
40

【図10】比較例1の耐久性試験における各ピークの段数の変化を示す。

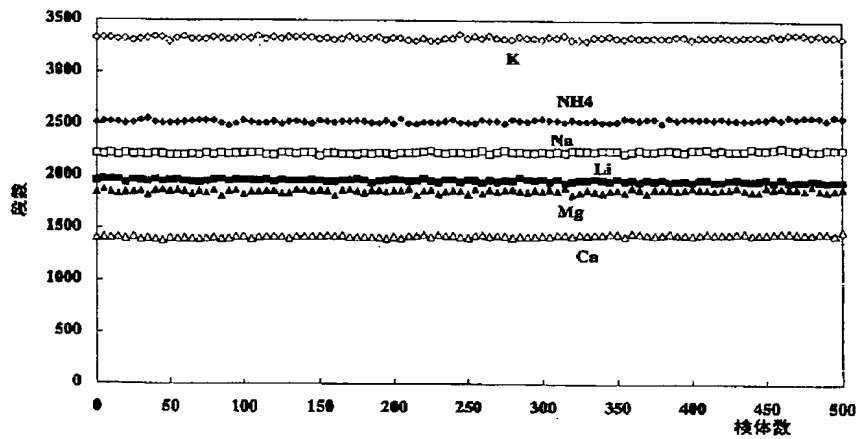
【図1】



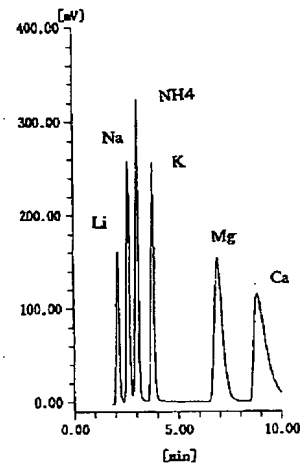
【図2】



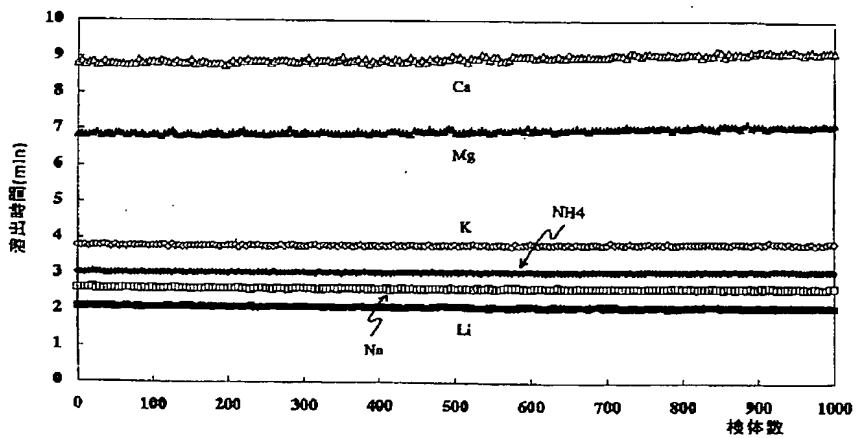
【図3】



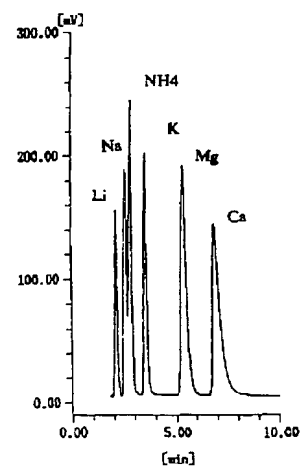
【図4】



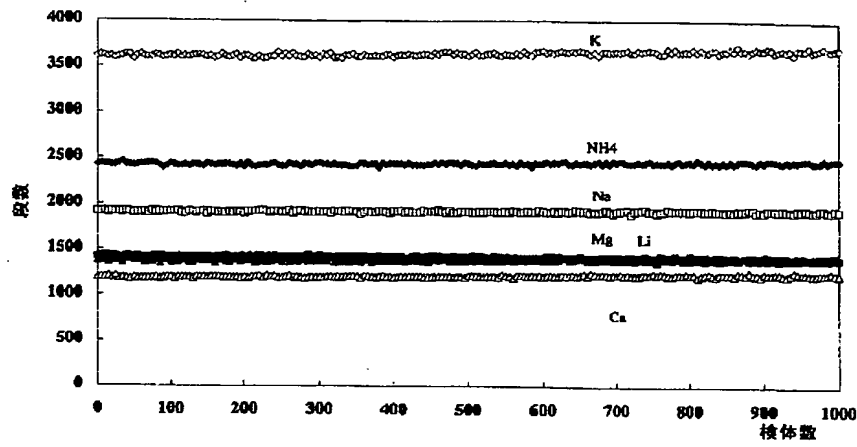
【図5】



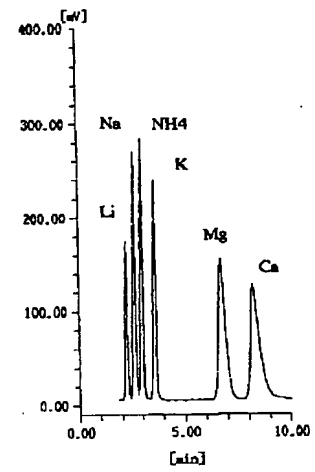
【図7】



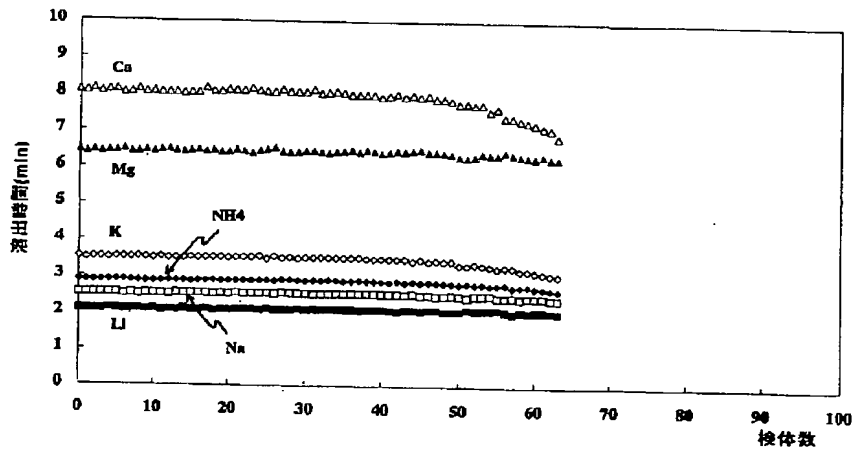
【図6】



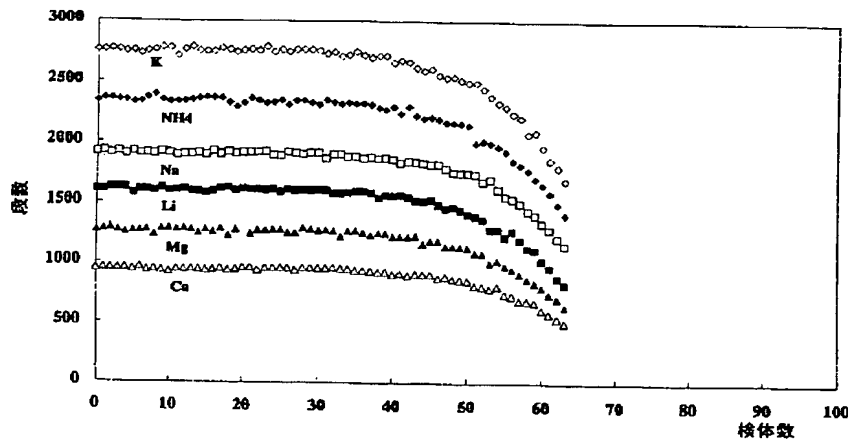
【図8】



【図9】



【図10】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.